



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 247 016 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 08 L 15/02  
C 08 L 23/22  
C 08 G 8/08

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L / 287 375 4 (22) 27.02.86 (44) 24.06.87

(71) VEB Reifenkombinat Fürstenwalde, 1240 Fürstenwalde, Tränkeweg, DD  
(72) Wezorke, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Haberland, Norbert, Dipl.-Chem.; Gruber, Ilka, Dipl.-Chem., DD

(54) Gummierzeugnisse auf der Basis von Halogenbutylkautschuk

(57) Die Erfindung betrifft Gummierzeugnisse auf der Basis von Halogenbutylkautschuk, insbesondere Chlorbutylkautschuk, die für die Herstellung von Innerliners für schlauchlose Kraftfahrzeugluftreifen Verwendung finden. Es wird eine Verbesserung der dynamischen Ermüdbeständigkeit, eine Verminderung der Mischungsplastizität, eine Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens und eine Erhöhung der Konfektionsklebrigkeit durch den Zusatz geeigneter Mischungsbestandteile gewährleistet. Dies wird erreicht durch Gummierzeugnisse auf der Basis von Halogenbutylkautschuk oder dessen Kombination zum Beispiel mit Naturkautschuk und/oder EPDM unter Zusatz üblicher Mischungsbestandteile, indem die Mischung 0,3–15 Gew.-Teile schwefelhaltiges Alkylphenolharz enthält, das einen Schwefelanteil von 5–15 % Schwefel aufweist.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

**Erfindungsanspruch:**

Gummierzeugnisse auf der Basis von Halogenbutylkautschuk, insbesondere Chlorbutylkautschuk oder dessen Kombination zum Beispiel mit Naturkautschuk und/oder EPDM unter Zusatz von Verstärkerrußen, Verarbeitungshilfsmitteln, Alterungsschutzmitteln und Vulkanisationsmitteln, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung 0,3-15 Gew.-Teile schwefelhaltiges Alkylphenolharz enthält, das einen Schwefelanteil von 5-15% Schwefel aufweist.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft Gummierzeugnisse auf der Basis von Halogenbutylkautschuk, insbesondere Chlorbutylkautschuk, die für die Herstellung von Innerliners für schlauchlose Kraftfahrzeugluftreifen Verwendung finden.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Bei der Herstellung von Fahrzeugluftreifen in schlauchloser Ausführung werden zur Gewährleistung des Lufthaltevermögens Innerliners auf der Basis von Halogenbutylkautschuk oder dessen Kombination, zum Beispiel mit Naturkautschuk und/oder EPDM unter Zusatz von Verstärkerrußen, Verarbeitungshilfsmitteln, Alterungsschutzmitteln und Vulkanisationsmitteln angewendet.

Für Innerliners auf der Basis von Halogenbutylkautschuk hat sich zur Verbesserung der Adhäsion zu den ausschließlich auf Basis von Dienkautschuken hergestellten Reifenaufbauelementen und deren Covulkanisierbarkeit die Verwendung modifizierter Alkylphenolharze bewährt. Bei dynamischen Dauerbelastungen, wie sie von modernen stahlkordverstärkten Reifenausführungen gefordert werden, erweist sich jedoch die Ermüdungsbeständigkeit derartiger Vulkanisate als unbefriedigend, da dadurch das Lufthaltevermögen und somit der Gebrauchswert erheblich gemindert werden.

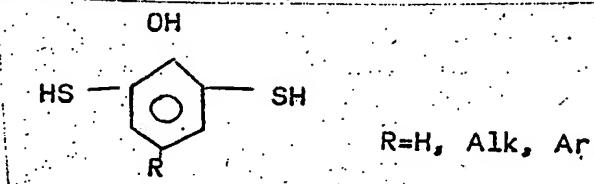
**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es, Gummierzeugnisse auf der Basis von Halogenbutylkautschuk herzustellen, die durch Zusatz geeigneter Mischungsbestandteile eine Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens und des dynamischen Ermüdungsverhaltens gestatten.

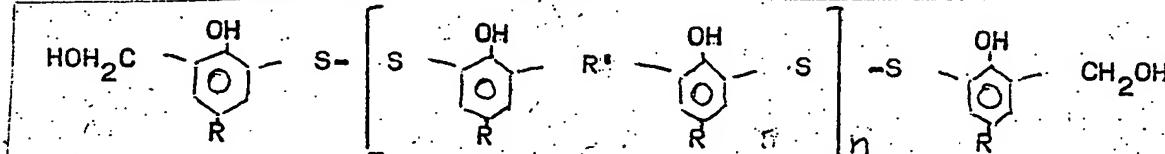
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch Gummierzeugnisse auf der Basis von Halogenbutylkautschuk, insbesondere Chlorbutylkautschuk oder dessen Kombinationen, zum Beispiel mit Naturkautschuk und/oder EPDM unter Zusatz von Verstärkerrußen, Verarbeitungshilfsmitteln, Alterungsschutzmitteln und Vulkanisationsmitteln gelöst, indem die Mischung 0,3-15 Gew.-Teile schwefelhaltiges Alkylphenolharz enthält, das einen Schwefelanteil von 5-15% Schwefel aufweist.

**Ausführungsbeispiel**

Bei der Testung von mit Schwefel modifizierten Alkylphenolharzen für die Halogenbutyl-, insbesondere die Chlorbutylvulkanisation wurde überraschend eine starke Abhängigkeit der dynamischen Ermüdungsbeständigkeit vom Schwefelgehalt gefunden, wobei der günstigste Anteil Schwefel im Bereich von 5-15% Schwefel ermittelt wurde. Die Harze werden zum Beispiel durch Kondensation von Dithio-(bis)-alkylphenolen der allgemeinen Formel



mit Formaldehyd erhalten und weisen folgende Molekularstruktur auf



$\text{R} = \text{H, Alk, Ar}; \text{R}' = \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \text{ oder } \text{CH}_2$ ;  $n = 0-2$

Bei Anwendung dieser Harze wurde gleichzeitig deren plastifizierende Wirkung sowie die Verbesserung der Konfektionsklebrigkeit festgestellt.

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines konkreten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden, wobei als Grundrezeptur eine typische Innerlinermischung zur Anwendung kommt.

Basisrezept	Gew.-Teile
• Chlorbutylkautschuk mit einem Chlorgehalt von 1,5 % und einer Unsättigung von 1,7 Mol-% $M_{L1+4}$	
(100 °C) 51–60	60,0
• SMR-20	40,0
• Klebeharze	5,0
• Stearinäure	2,0
• Naphtenisches Weichmacheröl	8,0
• Zinkoxid	3,0
• Kreide	45,0
• FEF-Ruß	50,0
• IPPD	1,5
• CBS	2,4
• Schwefel	0,3
Variante 1	
Harz A <sup>1</sup>	1,1
Harz B <sup>2</sup>	—
Variante 2	
Harz A <sup>1</sup>	—
Harz B <sup>2</sup>	2,6

Harz A — Alkyphenylharz auf der Basis von Dithio-(bis)-oktyl-phenol mit einem Schwefelgehalt von 20%  
Flüchtige Bestandteile: 0,8%  
Erweichungstemperatur: 70–80 °C

Harz B — Alkyphenolharz auf der Basis von Dithio-(bis)-oktyl-phenol mit einem Schwefelgehalt von 10%  
Flüchtige Bestandteile: 0,5%  
Erweichungstemperatur: 80–95 °C

Die zweistufige Mischung wurde in einem Labormischer vom Banbury-Typ hergestellt. Die Zugabe der Harze erfolgte gemeinsam mit dem Schwefel und dem Vulkanisationsbeschleuniger in der 2. Stufe, wobei die Temperatur nicht über 110 °C anstieg. Die Prüfergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

1. Verarbeitungskennwerte	Variante 1	Variante 2
• Mooneyviskosität $M_{L1+4}$ bei 100 °C	56,0	51,5
• Anvulkanisation nach Mooney bei 140 °C, min	7,8	8,1
• Viskositätsminimum	42,5	38,0
2. Rheometerprüfung bei 150 °C		
$t_2$ , min	4,0	4,8
$t_{90}$ , min	24,3	28,4
Rheometerprüfung bei 185 °C		
$t_2$ , min	1,1	1,3
$t_{90}$ , min	3,5	3,9
3. Vulkaniseigenschaften		
Die Vulkanisation der Probekörper erfolgte bei 150 °C Optimum.		
• Zerreißfestigkeit, MPa	9,0	9,3
• Bruchdehnung, %	456	482
• Modul-300 %, MPa	5,9	5,8
• Bleibende Dehnung, %	14	14
• Weiterreißwiderstand, kN/m	8,0	14,0
• Härte nach Shore-A, °Sh	61	61
• Elastizität bei 70 °C, %	27	27
• De-Mattia-Rißwachstum (kzl)		
bei 20 °C	39,8	169,4
bei 70 °C	9,6	57,3
Alterung 7d, 70 °C		
• Zerreißfestigkeit, MPa	8,8	8,8
• Bruchdehnung, %	398	415
• Modul-300 %, MPa	6,7	6,6
• Weiterreißwiderstand, kN/m	7,1	8,3
• Härte nach Shore-A, °Sh	64	64
• Elastizität bei 70 °C, %	29	29
• De-Mattia-Rißwachstum (kzl)		
bei 20 °C	14,3	54,1
bei 70 °C	7,6	24,6